

- конференції «Якість та безпека. Питання методології і метрології хімічного аналізу» – Одеса, Астропринт. – 2004. – С. 39–43.
10. Кальницькая, О.И. Методы определения антибиотиков [Текст] / О.И. Кальницькая // Молочная промышленность. – 2008. – № 6 – С. 82–83.
11. ГОСТ 23454 – 79 Молоко. Методы определения ингибирующих веществ [Текст]. – Введен 1990–01–01.
12. Фирсов, А.А. Ципрофлоксацин: ВЭЖХ и микробиологический метод при оценке биоэквивалентности лекарственных форм [Текст] / А.А. Фирсов, М.Е. Алексеева, С.У. Кулешов, И.Б. Каленца, Е.В. Гагаева, И.А. Агапитова, Е.Э. Кулешова, В.С. Домбровский, А.Д. Назаров // Хим.-фарм. журн. – 1995. – № 3. – С. 24–27.
13. Gustavsson, E. Biosensor analysis of penicillin G in milk based on the inhibition of carboxypeptidase activity [Text] / E. Gustavsson, P. Bjurling, A. Stemesjo // Anal. Chim. Acta – 2002. – V. 468. – P. 153 – 159.
14. Гасимова, Н.В. Определение хлорамфеникола в молоке методом поляризационного иммуноанализа [Текст] / Н.В. Гасимова, С.А. Еремин // Журн. аналит. хим. – 2010. – Т. 65, № 3. – С. 261–265.
15. Халдеева, Е.В. Определение гентамицина с помощью амперометрического иммуноферментативного сенсора [Текст] / Е.В. Халдеева, Э.П. Медянцева, Н.А. Иманаева, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 12. – С. 1284–1289.
- Список литературы в редакции журнала.

УДК 663.5

**ТУРЧУН О.В.** магістр, асистент, **НАГУРНА Н.А.**, канд. тех. наук, доцент

Черкаський державний технологічний університет

**МАРИНЧЕНКО В.О.**, д-р тех. наук, професор

Національний університет харчових технологій, м. Київ

## **ВИКОРИСТАННЯ НЕТРАДИЦІЙНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВИЩИХ СПИРТІВ У СОРТІВЦІ**

У якості сорбенту для очистки сортівки застосовано природний мінерал шунгіт. Проаналізовано його будову, адсорбційні властивості, способи його очистки від домішок (регенерація). За допомогою хроматографа було проведено дослідження зміни концентрації вищих спиртів, а саме: і-пропанолу, н-пропанолу, н-бутанолу, і-амілолу сортівки концентраціями 40 та 50 % об., від тривалості контакту фаз шунгіт-сортівка.

**Ключові слова:** сортівка, шунгіт, і-пропанол, н-пропанол, і-амілол, н-бутанол.

Natural mineral, schungite, is used as sorbent to filter aqueous-alcoholic liquid. Its structure, adsorptive properties and methods of decontaminating (regeneration) have been analyzed in this article. With the help of chromatograph a change of high-proof alcohols' concentration has been tested. The following alcohols were tested: i-propanol, n-propanol, n-butanol, i-amilol of aqueous-alcoholic liquid with 40% and 50% concentration duration of phase contact – schungite aqueous-alcoholic liquid.

**Keywords:** aqueous-alcoholic liquid, schungite, i-propanol, n-butanol, i-amilol, n-butanol.

Виробництво етилового спирту та лікеро-горілчаних виробів посідає вагомe місце в економіці держави. Лікеро-горілчани напої – одні із бюджетоформуючих продуктів. Тому дослідження, пов'язані з покращенням їх якісних показників, здешевленням цих виробів є актуальними.

Нормативні державні документи обмежують вміст домішок у спирті ректифікованому. Та часом неякісна вихідна сировина, порушення технологічного регламенту виробництва етанолу приводить до отримання етилового спирту зі збільшеним вмістом домішок, у тому числі вищих спиртів. Вміст тих або інших домішок, які формують смак спирту, а в подальшому і горілок, можна знизити шляхом очищення їх адсорбентами. В якості адсорбентів для очищення лікеро-горілчаних напоїв доцільно використовувати природні дисперсні глинисті мінерали.

Виходячи з цього, актуальним для розвитку спиртової промисловості України та її лікеро-горілчаної галузі є проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень з метою наукового обґрунтування та розроблення технологій очищення водно-спиртових розчинів природними адсорбентами. Для розв'язання актуальної проблеми очищення водно-спиртових розчинів від домішок спирту, які знижують органолептичні показники його розчинів і продуктів, що з них виробляють, потрібно провести глибокий аналіз цих домішок, встановити причини їх утворення, місце знаходження в колонах браго-

ректифікаційних установок (БРУ), їх вплив на якість водно-спиртових розчинів, щоб застосувати найефективніші методи їх вилучення.

З літературних джерел відомо, що спирт супроводжують більш, ніж 800 найменувань домішок. На даний час хроматографічним методом ідентифіковано лише 15 % домішок від загальної кількості. Але їх вміст не перевищує 0,5 % – 0,6 % від загальної кількості етилового спирту. Найпопулярніший спосіб очистки водно-спиртової суміші є адсорбційна очистка на активному вугіллі. Вугілля адсорбує домішки і одночасно каталізує окисно-відновлювальні процеси, які позитивно впливають на якість горілки [1].

Однією із важливих характеристик якості активованого вугілля є структура його пористості, тобто розподілення об'ємів пор їх радіусам. Недоліком активного вугілля, як промислового адсорбенту, є його горючість та дорожнеча. Практично все промислове активне вугілля містить зольні домішки. Зола та її інгредієнти (мінеральні домішки) є каталізаторами багатьох небажаних реакцій, які можуть відбуватися в адсорберах. При підвищених температурах, характерних для стадії десорбції, на високозольному вугіллі інтенсивно протікають реакції окислення, етерифікації, омилення [2].

Активне вугілля є ефективним адсорбентом для очищення сортівки, але коштовним, його виробництво не налагоджене в Україні. Такий стан речей став передумовою для пошуків дешевих та ефективних матеріалів, які б технологічно і економічно задовольняли вимоги, що пред'являються до адсорбентів лікеро-горілчаної галузі. Такими адсорбентами можуть слугувати природні дисперсні мінерали.

Один з ефективних сорбентів є шунгіт. Природні шунгіти утворилися за рахунок періодичної вулканічної діяльності під дією періодичних підземних виливів магми в умовах зсувної деформації. Вони використовуються для утворення вуглецевих нанотрубок і фулеренів в сучасному синтезі. У водорозчинній частині шунгіту міститься майже один відсоток фулеренів. Відмінною особливістю вуглецю є не тільки те, що він може знаходитись в різних станах, що характеризує його алотропні різновидності, але й практична можливість штучного синтезу всіх його валентних форм.

На даний момент відомо два способи очистки шунгіту від мінеральних домішок – хімічний та механічний.

Шунгітові породи є природними композиційними матеріалами, склад яких різний за вмістом вуглецю, мінеральними компонентами та їх структурою [3]. Як правило, в кожній шунгітовій породі міститься багатокомпонентний за своєю структурою вуглець (шунгіт), що тісно поєднаний із зовнішніми (локально-геологічними) та внутрішніми (вуглевод-мінеральним кристалогенезом) факторами. Для вуглецю характерна присутність глобул – фулереноподібних сполук, які містять пакети плавно вигнутих вуглецевих шарів, які захоплюють нанопори.

Різновидність фулеренів представлена на рис. 1.

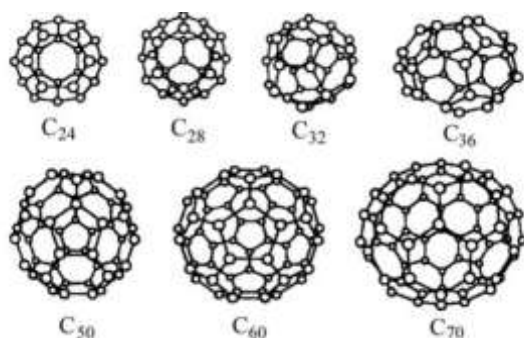


Рис. 1. Фулерени, які містяться в шунгітових породах

Шунгітові породи містять в своєму складі не тільки вуглець, але й великий спектр макро- і мікроелементів. Раніше було виявлено, що мікроелементи (Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, Na) містяться, в основному, в породотворюючих мінералах, таких як кварц, слю-

да, представлені у вигляді полікристалічних агрегатів різної форми. Між включеннями і матрицею неупорядкованого вуглецю виявлено наявність двох типів перехідних областей. Перші складають із шарів більш упорядкований вуглець з міжплощинною відстанню 0,34 нм на поверхні мікрокристалів, а інші – із шарів складної будови з міжплощинною відстанню, яка змінюється від 0,2 до 0,5 нм. В багатьох випадках виявлена відповідна кореляція у взаємній орієнтації шарів у кристалах і перехідних областях. Разом з цим у шунгітовому вуглеці знайдено нанокристали не тільки без перехідних областей, але навіть без чіткої межі розділення, що свідчить про можливість їх росту безпосередньо із вихідної шунгітової проторечовини. Невуглецеві включення у вигляді атомарних моношарів мають довжину до 100 нм і повторюють глобулярну конфігурацію вигнутих графенових шарів. При цьому міжшарові відстані збільшуються від 0,34 до 0,6 нм. Нанорозмірні кластери неуглецевих елементів виявляються по збільшеному контрасту у площині вуглецевого шару і мають розміри порядку нанометра [4].

Таким чином, можна виділити наступні особливості кристалогенезу шунгітових порід:

- шунгітовий вуглець являє собою фулереноподібний метастабільний вуглець;
- мінеральні компоненти характеризуються дрібнодисперсним розподіленням у вигляді кристалів, шарових включень і нанокристалів у шунгітовому вуглеці;

- шунгітові породи є результатом складного вуглецево-мінерального структуроутворення, що безпосередньо відображається в наявності перехідних областей на межах розділення вуглець-мінерали.

На даний час не викликає сумніву, що саме су-

Таблиця 1

Концентрація складових сивушного масла водно-спиртової суміші концентрацією 40 % при різній тривалості контакту з шунгітом

Концентрація домішок	Вихідний спирт	Тривалість контакту фаз, хв.							
		5	10	15	20	25	30	60	170
н-пропанол, мг/дм <sup>3</sup>	0,4074	0,2008	0,1053	0,3035	0,1466	0,1267	0,3307	0,2132	–
і-пропанол, мг/дм <sup>3</sup>	1,7180	1,9624	2,1309	1,3949	2,4943	1,9115	1,1533	1,1141	1,5879
і-амілол, мг/дм <sup>3</sup>	0,1598	0,0787	–	–	–	–	–	–	–
н-бутанол, мг/дм <sup>3</sup>	0,1042	–	–	–	–	–	–	–	–

да, альбіт, кальцит і доломіт, а мікроелементи (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se та ін.) зв'язані з акцесорними, переважно сульфідними мінералами. Серед них пірит, віоларит, халькопірит, сфалерит, милерит та інші, а також шарові силікати – роскоеліт і арагоніт [3]. Акцесорні мікрокристали з визначеним елементним складом мають характерну для них форму та будову. Мікрокристали, які мають великий вміст Fe, Ti, Ni і V, розташовані в більшості рівномірно у вуглецевій матриці, часто в асоціації із складними алюмосилікатами і, як правило, вони є мікрокристалічними, часто обкатаними або із слабкими слідами огранки. Мікрокристали, які мають великий вміст As, Nb, Sb і

марний ефект присутності вуглецю і мінеральних компонентів забезпечує унікальне поєднання фізико-хімічних властивостей порід в цілому, що визначає перспективи їх практичного вирощання в металургії в якості коксу, в харчовій промисловості – як катализатора та адсорбера.

Необхідно відмітити [5], що у відношенні до шунгітових порід склався ряд стереотипів, які, з однієї сторони, зумовлені об'єктивними властивостями порід у відповідних фізико-хімічних і технологічних процесах, а з іншої – не враховують тонкі властивості природного кристалогенезу і можуть сприяти компо-

Таблиця 2

Концентрація складових сивушного масла водно-спиртової суміші концентрацією 50 % при різній тривалості контакту з шунгітом

Концентрація домішок	Вихідний спирт	Тривалість контакту фаз, хв							
		5	10	15	20	25	30	60	170
н-пропанол, мг/дм <sup>3</sup>	0,4074	0,1320	0,1776	0,3464	0,2111	0,1594	0,3722	0,3652	–
і-пропанол, мг/дм <sup>3</sup>	1,7180	1,3061	1,9185	1,5730	2,4359	1,9252	1,4490	1,3242	1,3853
і-амілол, мг/дм <sup>3</sup>	0,1598	–	–	–	–	–	–	–	–
н-бутанол, мг/дм <sup>3</sup>	0,1042	–	–	–	–	–	–	–	–

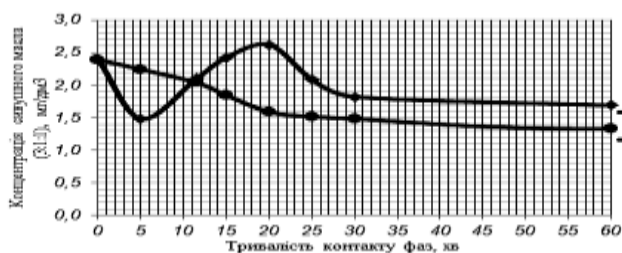


Рис. 2. Графік залежності концентрації н-пропанолу від концентрації водно-спиртової суміші (40 та 50 % об.) та від тривалості контакту з адсорбентом – шунгітом

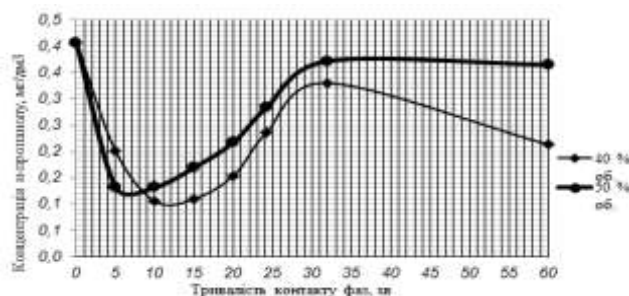


Рис. 3. Графік залежності концентрації і-пропанолу від концентрації водно-спиртової суміші (40 та 50 % об.) та від тривалості контакту з адсорбентом – шунгітом

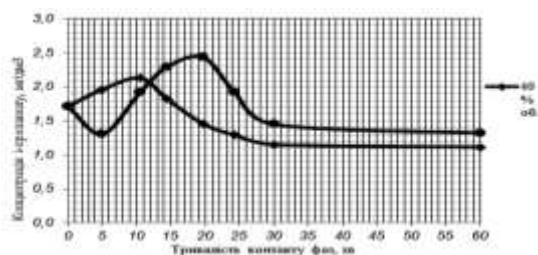


Рис. 4. Графік залежності концентрації сивушного масла (3:1:1) від концентрації водно-спиртової суміші (40 та 50 % об.) та від тривалості контакту з адсорбентом – шунгітом

нентів у дослідній пробі і наступному їх детектуванні полум'яно-іонізаційним детектором. Вимірювання виконувалось за методом абсолютного градування.

Отримані дані наведено у таблицях 1 та 2.

З табличних даних можна зробити висновок, що при різних тривалостях контакту фаз домішки адсорбуються порізно. і-амілол, н-бутанол при різних концентраціях водно-спиртового розчину та тривалості контакту фаз адсорбуються повністю.

Діаграму залежності концентрації н-пропанолу при різних концентраціях водно-спиртової суміші та тривалості контакту фаз наведено на рис. 2.

З рис. 2 можна зробити висновок, що для водно-спиртової суміші концентрацією 40 % об. найбільш оптимальна тривалість контакту з шунгітом до 10 та після 30 хв., для 50 % об. – 5 хв. Діаграму залежності вмісту і-пропанолу при різних концентраціях водно-спиртової суміші та тривалості контакту фаз наведено на рис. 3. З рис. 3 можна зробити висновок, що для водно-спиртової суміші концентрацією 50 % об. оптимальна тривалість контакту з шунгітом складає до 5 хв. та 30 хв., для 40 % об. – оптимальна тривалість контакту з шунгітом після 15 хв.

Загальний графік залежності вмісту сивушного масла при різних концентраціях водно-спиртової суміші та тривалості контакту фаз наведено на рис. 4.

За рис. 4 найбільш оптимальна тривалість контакту водно-спиртової суміші концентрацією 40 % об. – після 20 хв., а для 50 % об. – складає 5 та після 30 хв.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що найкраще сорбент шунгіт адсорбує вищі спирти з сортівки концентрацією 40 % об. при тривалості контакту фаз 20 хв. Концентрація вищих спиртів зменшилась на 40 %, що істотно впливає на органолептичні показники горілки.

Поступила 08.2012

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Славущая, Н.И. Исследование процесса каталитического окисления водно-спиртовых смесей, активированным углем [Текст] / Н.И. Славущая // Фермент. и спирт. пром-сть. – 1968. – № 6. – С. 14-17.
2. Мельник, Л.М. Сорбційно-каталітичні процеси в системах „активне вугілля – водно-спиртові розчини” [Текст] / Л.М. Мельник, В.В. Манк, В.С. Гоба // Хімічні науки і технології. Наукові записки НУ "Києво-Могилянська академія". – 2004. – Т. 28. – С. 32-35.
3. Ковалевский, В.В. Шунгитовые породы – кристаллогенез и нанотехнологии [Текст] / В.В. Ковалевский // Минералогия, петрология и минерагенез докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии. – Петрозаводск: КарНЦРАН., 2007. – С. 35-36, С. 335-339.
4. Калинин, Ю.К. Шунгиты – новое углеродистое сырье [Текст] / Ю.К. Калинин, С.В. Купрянов, В.В. Ковалевский. – Петрозаводск.: Карелия, 1984. – 182 с.
5. Фуллерены [Текст] / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе // Під ред. Л.Н. Сидорова. – М: Экзамен. – 2005. – 688 с.